

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-342927

(43)Date of publication of application : 24.12.1993

(51)Int.Cl.

H01B 13/00

C23D 5/00

(21)Application number : 04-144413

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO
LTD

(22)Date of filing : 04.06.1992

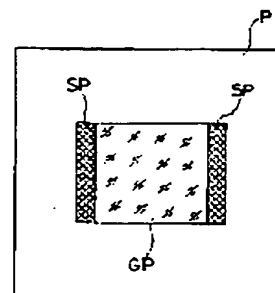
(72)Inventor : YUKINOBU MASAYA
KAWADA SOICHI

(54) MANUFACTURE OF TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a manufacturing method of a transparent conductive film having small surface resistance and favorable optical characteristics and weather resistance.

CONSTITUTION: A transparent conductive film is formed by applying, drying and baking transparent conductive ink on a glass substrate P, applying and drying paste GP including glass frit on it, and baking it at a temperature of a glass frit softening point or more.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3141527

[Date of registration] 22.12.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-342927

(43)公開日 平成5年(1993)12月24日

(51)IntCl.⁵

H01B 13/00

C23D 5/00

識別記号

503 B 7244-5G

K

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全5頁)

(21)出願番号 特願平4-144413

(22)出願日 平成4年(1992)6月4日

(71)出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72)発明者 行延 雅也

愛媛県新居浜市王子町1-7

(72)発明者 川田 宗一

愛媛県新居浜市王子町1-7

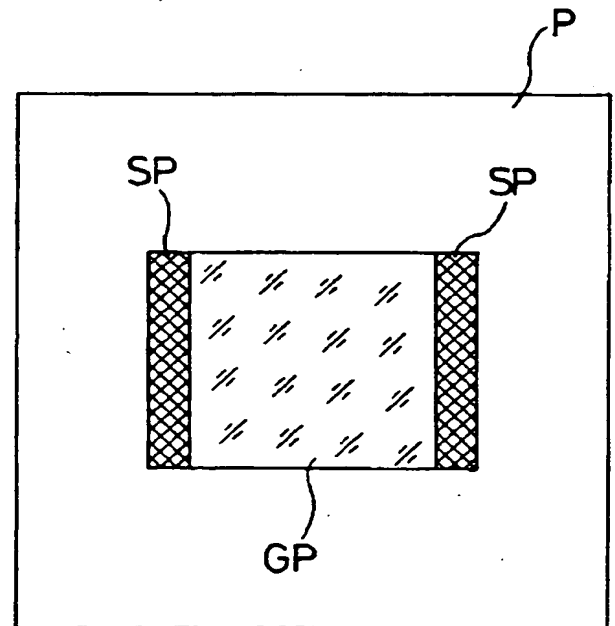
(74)代理人 弁理士 篠原 泰司 (外1名)

(54)【発明の名称】 透明導電膜の作製方法

(57)【要約】

【目的】 表面抵抗が小さく、光学特性と耐候性に優れた透明導電膜の作製方法を提供する。

【構成】 透明導電膜は、ガラス基板(P)上に透明導電インクを塗布して乾燥し焼成することにより形成された後、その上にガラスフリットを含むペースト(GP)を塗布して乾燥させ、これをガラスフリットの軟化点以上の温度で焼成して得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス基板上に透明導電インクを塗布して乾燥し焼成することにより導電膜を形成せしめた後、該導電膜上にガラスフリットを含むペーストを塗布して乾燥し、これをガラスフリットの軟化点以上の温度で焼成することにより透明導電膜を得るようにした透明導電膜の作製方法。

【請求項2】 ガラスフリットが酸化物系ガラスである請求項1に記載の透明導電膜の作製方法。

【請求項3】 ガラスフリットの軟化点以上の温度で焼成する際、真空下でガラスフリットの軟化点以上の温度まで昇温させるようにした、請求項1に記載の透明導電膜の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、液晶表示パネルやプラズマディスプレイパネル等の透明電極や透明ヒーターに用いるのに最適な透明導電膜の作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に透明導電膜は、インジウム-錫酸化物（ITO）や錫-アンチモン酸化物（ATO）等の酸化物を、スパッター法やCVD法等によりガラス基板上に成膜させることにより得られるし、又可視光の波長よりも粒径の小さい導電性の超微粉末を含有した透明導電性インクをガラス等の基板上に塗布し乾燥させた後400℃以上の高温で焼成することにより得られる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上記前者の方法による場合は、高価な装置を必要とし、生産性や製品の分止りが低いために、安価に透明導電膜を得ることは困難であった。又、上記後者の方法による場合は、導電性超微粒子間に空隙が残るため、光が散乱し光学特性が劣る。そこで従来この空隙を埋めるため、予めインクにガラス形成成分を入れて透明導電膜を作製する方法が提案されているが、このガラス形成成分は、導電性超微粒子間に介在して導電膜の表面抵抗を増加させる原因になるという問題があり、このため上記後者の方法では、透明導電膜の光学特性と抵抗値に対する所望条件を同時に満足させることは困難であった。又、上記後者の方法で作製した透明導電膜は、空気中に数ヶ月放置しておく、少しずつ大気中の水分を吸収して酸化物が水酸化物に変わるため膜の抵抗が上昇して行くという耐候性の面での問題点もあった。

【0004】 本発明は、従来の技術の有するこのような問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、表面抵抗が小さく、光学特性に優れ且つ耐候性に優れた透明導電膜の作製方法を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため

に、本発明による透明導電膜は、ガラス基板上に透明導電インクを塗布して乾燥し焼成することにより形成された後、その上にガラスフリットを含むペーストを塗布して乾燥させ、これをガラスフリットの軟化点以上の温度で焼成することによって得られる。

【0006】 ガラス基板としては、ソーダライムガラス（転移点660℃）、低アルカリガラス（転移点670℃）、無アルカリガラス（転移点730℃）等が用いられる。また透明導電インクとしては、ITO、ATO又は酸化亜鉛-酸化アルミニウム等の可視光の波長よりも粒径の小さい酸化物超微粉末を溶剤に分散させるか或いはこれに更に樹脂を溶解して分散させたものが用いられる。ガラスフリットとしては酸化物系ガラスが用いられ、ガラスフリットの軟化点以上の温度で焼成する際その温度は真空下で昇温することにより得るようにする。

【0007】

【作用】 透明導電インクをガラス基板上に塗布し、乾燥後、大気中で約400℃以上に加熱して、樹脂又は溶剤を完全に除去する。又、この時同時に導電性超微粒子同志の接触部で焼結が進むため、形成される導電膜の強度は上昇し、ガラス基板への密着度も良くなる。

【0008】 次に、導電膜上にガラスフリットを含むペーストを塗布し、乾燥する。ペーストは、ガラスフリットを樹脂を含む溶剤に分散させたもので、スクリーン印刷法、ドクターブレード等を用いて塗布する。ペーストを塗布し乾燥した後、先づ大気中で300℃以上好ましくは約400℃まで加熱して、樹脂分を酸化燃焼させて完全に除去した後、ガラスフリットの軟化点以上の温度に昇温して、透明導電膜上にオーバーコートガラス層を形成せしめる。ガラスフリットに用いられるガラスとしては、低融点で耐候性のある酸化鉛-酸化ホウ素-酸化ケイ素系のガラスがより好ましい。又、ガラスフリットはガラス基板の転移点より低い軟化点を有することが好ましい。

【0009】 ガラスフリットを軟化点以上の温度に昇温するのは、軟化点以上に昇温すると、ガラスフリット同志が互いに融着すると同時に導電膜の空隙中にガラス成分が浸透して行き、オーバーコートガラスが緻密化され、平滑化されるからである。昇温に際しては、基板として用いるガラスに歪みが発生しないようにするため、ガラス基板の転移点以下の温度に昇温する必要がある。

【0010】 又、オーバーコートガラスの熱膨張係数は、ガラス基板の熱膨張係数と同程度か或いは若干小さいことが好ましい。それは、オーバーコートガラスの熱膨張係数が小さい場合、オーバーコートガラスに圧縮応力が残留してオーバーコートガラスの強度が強くなり、一方オーバーコートガラスの熱膨張係数が大きい場合には、オーバーコートガラスに引張り応力が残留してオーバーコートガラスが割れ易くなるからである。

【0011】 又、ガラスフリットの軟化点以上の温度に

保持すると、ガラスフリットの融着により生じた微細な気泡が抜けてオーバーコートガラスは導電性超微粒子間の空隙を埋めるため空隙は透明となり、その結果透明導電膜の光学特性が著しく向上する。しかしながら余り長時間加熱し続けると、オーバーコートガラスと導電性超微粒子との反応或いはオーバーコートガラスと基板ガラスとの反応により、透明導電膜の付着している基板面が軟化して透明導電膜が基板から剥離するようになるため、透明導電膜の表面抵抗が増加し、好ましくない。即ち、550℃程度でオーバーコートガラスを形成せしめる場合、40分以上加熱を続けると、表面抵抗は急激に増加する。従って、オーバーコートガラスの焼成時間は短い方が良い。

【0012】真空中でガラスフリットの軟化点以上に昇温するようにすれば、オーバーコートガラス中の気泡を短時間で抜くことができるので好ましい。又、オーバーコートガラス内に残留する気泡は、真空から不活性ガスへの切替えて総て消滅するので、この方法を用いれば脱泡のための時間が不必要となり、短時間でオーバーコートガラスの焼成が可能となる。更に、ガラスフリットを軟化点以上の温度に加熱し、ガラスフリット同志を融着せしめた後不活性ガス雰囲気下で焼成することにより、表面抵抗の低い透明導電膜が得られる。

【0013】又、透明導電膜がオーバーコートガラスで被覆されることにより、導電膜への大気中の水分の浸透が妨げられるので、大気中に長時間放置されても表面抵抗は変化せず、耐候性が著しく向上する。

【0014】

【実施例】

実施例1

ITO超微粉を溶剤に分散させたITO透明導電インク（東北加工（株）製DX-101）を、線径0.1mmのワイヤーバーで、75mm×75mmの大きさのソーダライムガラス基板（厚さ1mm）上に塗布し、80℃で乾燥した。次にこの上に、図1に示すように、銀ペーストSP（藤倉化成（株）製ドータイトD-1230（改））を200メッシュの版でスクリーン印刷し、常温で10分間レベリングした後120℃で20分間乾燥した。これを、大気中550℃で20分間焼成した後冷却して透明導電膜を作成し、その表面抵抗及び光学特性を測定した。その結果は表1に示す通りである。この導電膜上にガラスペーストGP（日本電気硝子（株）製PLS-3130、軟化点485℃）を200メッシュの版で図1に示すようにスクリーン印刷し、常温で10分間レベリングした後、120℃で10分間乾燥した。これを、大気中580℃に加熱し20分間保持した後窒素雰囲気中に切替え、20分間焼成した。冷却後銀電極部SPとガラスオーバーコート部GPを含む部分をガラス基板Pから切り出し、抵抗及び光学特性（全光線透過率、ヘーズ値）を測定した。その結果は別表に示す通りである。

【0015】実施例2

ガラスペーストとして、ガラスフリット（日本電気硝子（株）製GA-9、軟化点430℃）をエチルセルロースに溶解したタービネオールに分散させたものを用い、焼成を大気中550℃で20分間、窒素ガス雰囲気中で更に20分間行った以外は実施例1と同様の方法でITO膜を得た。その測定値は別表に示す通りである。

【0016】実施例3

ITO透明導電インクを、線径0.15mmのワイヤーバーでソーダライムガラス板P（図1）上に塗布した点以外は実施例1と同様の方法でITO膜を得た。その測定値は別表に示す通りである。

【0017】ITO超微粉を樹脂を溶解した溶剤に分散させたインク（東北加工（株）製X-101）を、270メッシュの版でスクリーン印刷した点以外は、実施例1と同様の方法でITO膜を得た。その測定値は別表に示す通りである。

【0018】実施例5

ガラスペーストGP（図1）を実施例1と同様にスクリーン印刷し乾燥した後、大気中400℃に加熱して20分間保持し、その後真空中で580℃に昇温し、昇温後窒素ガス雰囲気中に切替えて20分間焼成した以外は、実施例1と同様の方法でITO膜を得た。得られたITO膜に図2に示すように電圧Vを印加して、熱電対TCにより表面温度を測定し、透明ヒーターとしての性能をテストした。即ち、電圧はオーバーコートITO膜GPの両側端の銀電極SP間に交流電圧V（60Hz：20ボルト、15ボルト、10ボルト）を印加し、表面温度は箔状の熱電対TCにより測定した。図3はその測定結果を示しているが、この図から明らかなように、ITO膜への印加電圧を調整してITO膜の表面温度を高くした場合においても、断線したりスパークが発生したりすることなく、表面抵抗が安定していることが分かる。図4は、本実施例のようなガラスオーバーコートITO膜とオーバーコート無しITO膜を大気中（20～25℃、相対湿度RH50～70%）に放置した場合の抵抗値の変化を示しているが、この図から明らかなように、本発明による透明導電膜は大気中に6ヶ月以上放置しても表面抵抗は変化しない。

【0019】比較例

オーバーコートガラスの焼成を大気中580℃で40分間、窒素ガス雰囲気中580℃で20分間行った以外は実施例1と同様の方法でITO膜を得た。その測定値は別表に示す通りである。

【0020】尚、全光線透過率及びヘーズ値はスガ試験機械（株）製の直読ヘーズコンピューターHGM-ZDPを用いて基板と共に測定され、又表面抵抗は三菱油化（株）製のローレスタMCP-T400を用いて測定された。

【0021】別表

	ITOインク のガラス板 への塗布法	オーバー コートガ ラス	オーバーコー トガラスの 焼成条件		塗 膜 物 性		
					表面抵抗 (Ω/\square)	全光線透 過率 (%)	ヘーズ値 (%)
実施例1	線径0.1mm ワイヤーバー	PLS- 3130	580℃×20分 空气中	コート前	43	84.2	5.3
			580℃×20分 N ₂ 中	コート後	153	85.5	1.8
実施例2	同 上	AG-9	550℃×20分 空气中	コート前	48	84.0	5.2
			550℃×20分 N ₂ 中	コート後	199	85.6	1.9
実施例3	線径0.15mm ワイヤーバー	PLS- 3130	580℃×20分 空气中	コート前	24	80.6	7.7
			580℃×20分 N ₂ 中	コート後	96	82.0	2.2
実施例4	270メッシュ スクリーン印 刷	同上	580℃×20分 空气中	コート前	26	81.3	12.0
			580℃×20分 N ₂ 中	コート後	89	82.4	5.1
実施例5	線径0.1mm ワイヤーバー	同上	400℃×20分 空气中	コート前	45	83.2	5.0
			400℃→ 580℃真空中 580℃×20分 N ₂ 中	コート後	73	84.9	1.0
比較例	同 上	同上	580℃×40分 空气中	コート前	47	84.5	5.0
			580℃×20分 N ₂ 中	コート後	>10 ⁴	85.6	1.3

【0022】

【発明の効果】上述の如く本発明方法によれば、低抵抗で透明度と耐候性に優れた良質の透明導電膜を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法による透明導電膜の作製過程を示す平面図である。

【図2】本発明方法により作製された透明導電膜の印加電圧と表面温度との関係を測定する方法を説明するための平面図である。

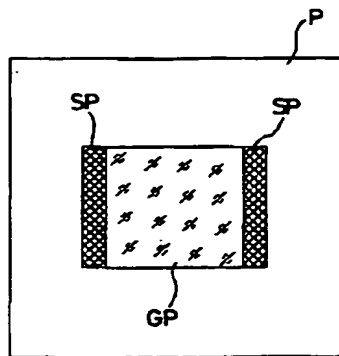
【図3】本発明方法により作製された透明導電膜の印加電圧と表面温度との関係を示す特性線図である。

【図4】ITO膜の表面抵抗の経時変化を示す線図である。

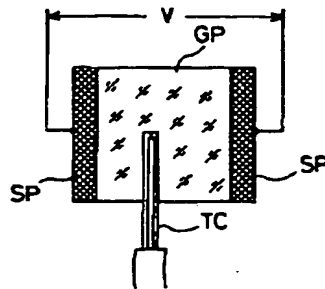
【符号の説明】

P ITO透明導電インクの塗布されたガラス基板
GP ガラスペースト（ガラスオーバーコート部）
SP 銀ペースト（銀電極部）
TC 熱電対

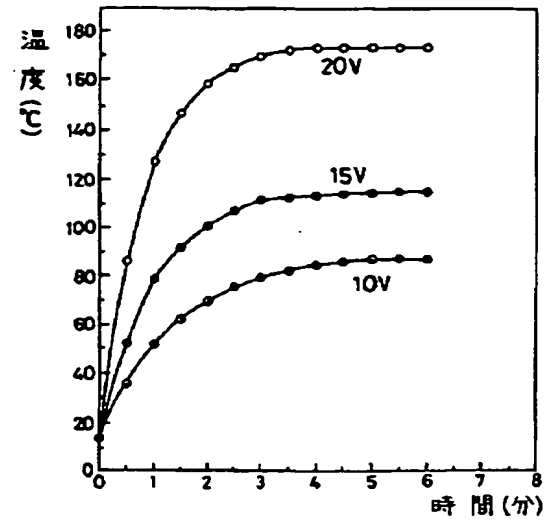
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

